



Universidad
Zaragoza

Determinación experimental de propiedades termofísicas en sistemas líquidos multicomponente

Trabajo de Fin de Grado

Christian Reinado Salinas

Dirigido por: Héctor Artigas Lafaja

Departamento de Química Física

Facultad de Ciencias, 06/02/2020



Facultad de Ciencias
Universidad Zaragoza

RESUMEN

En este trabajo se realiza un estudio de las propiedades termofísicas del bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexilpiridinio, un líquido iónico que posee un catión piridinio y un anión voluminoso.

Las propiedades que vamos a medir son la densidad, la velocidad de propagación del sonido, el índice de refracción, la viscosidad absoluta, la conductividad y la tensión superficial. A partir de estas propiedades experimentales se determinan otras magnitudes mediante relaciones termodinámicas, lo cual nos ayudará a aumentar el espectro de propiedades termofísicas del líquido. Todas las propiedades han sido obtenidas a una presión de 0,1 MPa y un rango de temperaturas que abarca desde 278,15 K a 338,15 K.

Las propiedades obtenidas se han comparado con los datos disponibles en la literatura y con los valores para las mismas propiedades de otros dos líquidos relacionados con el de este estudio: uno con el mismo catión y diferente anión y el otro con similar anión y diferente catión, con el fin de determinar la influencia de cada uno en las diferentes propiedades.

SUMMARY

In this project, we introduce a comprehensive study about the thermophysical properties of 1-hexylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonil)imide], an ionic liquid that owns a pyridinium cation and a voluminous anion.

The properties that we are going to measure are the following: density, speed of sound, refractive index, absolute viscosity, conductivity and surface tension. From these experimental properties another functions are determined by means of thermodynamic relations, so that could help us to increase the group of liquid thermophysical properties given. All properties have been obtained at a pressure of 0,1 MPa and from 278,15 K to 338,15 K.

Furthermore, measured properties have been compared with available literature data, and with the same properties obtained corresponding to two related ionic liquids: one presenting the same cation and different anion, and the other containing the same anion and different cation, in order to determinate the influence of each one on the different properties.

ÍNDICE

1. Introducción	1
1.1. Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexilpiridinio.....	5
2. Equipos utilizados.....	6
2.1. Analizador de densidad y velocidad del sonido.....	6
2.2. Refractómetro.....	7
2.3. Viscosímetro capilar.....	8
2.4. Conductímetro.....	9
2.5. Tensiómetro.....	10
3. Tratamiento y correlación de los datos experimentales.....	11
3.1. Propiedades derivadas de nuestras medidas.....	11
3.2. Correlación de los datos experimentales.....	12
4. Discusión de resultados experimentales	13
4.1. Resultados experimentales vs resultados bibliográfico.....	14
4.1.1. Densidad.....	14
4.1.2. Conductividad eléctrica.....	14
4.1.3. Viscosidad.....	14
4.1.4. Tensión superficial.....	15
4.2. Influencia de los iones en las medidas.....	15
4.2.1. Densidad.....	15
4.2.2. Velocidad de propagación del sonido.....	16
4.2.3. Índice de refracción.....	18
4.2.4. Viscosidad dinámica.....	19
4.2.5. Conductividad.....	20
4.2.6. Tensión Superficial.....	21
4.3. Propiedades derivadas.....	22
5. Conclusiones.....	23
6. Bibliografía.....	25
7. Anexo	

1. INTRODUCCIÓN

El Trabajo Fin de Grado (TFG a partir de ahora) es el punto culminante de un camino largo, ilusionante, amargo y difícil a ratos, apasionante casi siempre, que comencé en septiembre de 2015. Es la oportunidad de trabajar de un modo diferente al que hemos estado trabajando durante el grado, en el que trabajar con más autonomía y responsabilidad, dirigidos y orientados, pero sin la presencia continua del “profesor de prácticas”, que nos vigilaba y velaba por nuestro trabajo e integridad física. En el TFG aplicamos lo aprendido en la carrera, “jugamos” a ser investigadores o trabajadores responsables de un proyecto, proyecto que elegimos de entre una oferta muy amplia con ciertas reglas, pero en la que casi siempre juegan un papel importante motivos afectivos además de los puramente académicos. Por eso, lo primero que me gustaría hacer en la introducción es hablar de los motivos por los que elegí este trabajo.

Siempre he tenido claro que mi rama dentro de la Química era la Química Física, ya que el principal motivo por el que entré en la carrera era conseguir explicar el “porqué” de las cosas, es decir, conseguir entender cómo funcionaba el mundo (químicamente hablando). Respecto a los profesores de este departamento, tengo que decir que estoy muy satisfecho con su desempeño, ya que son profesores muy cercanos por lo general y que se preocupan en explicar las cosas de modo que todo el mundo las entienda. No es que el resto no lo sean, pero imagino que uno siente más afinidad por aquello que más le atrae, y eso a pesar de que fui a septiembre con las asignaturas Química Física I y II... Ahora pienso que disfruté estudiándolas más a fondo, además de que en ambas obtuve la calificación de notable.

Cuando revisé la oferta de TFG del curso, me atrajo el trabajo de Héctor Artigas, del que ya había sido alumno. Cuando le consulté por los detalles del trabajo y me explicó el modo de trabajo, fui consciente de que había tenido relación con la mayoría de los profesores del grupo de investigación al que pertenece (Platón) y, de esa experiencia previa, intuí que me iban a proporcionar muchas facilidades a la hora de trabajar en el laboratorio y de que el ambiente iba a ser muy bueno. De hecho, un amigo de la infancia había realizado el TFG bajo la dirección del profesor Artigas y me comentó que había sido muy comprensivo con su situación laboral, algo que también le había expuesto yo, dado que mi intención desde un principio, por motivos personales, era presentarlo en la convocatoria de febrero.

Me comentó que su trabajo iba a consistir sobre medidas termofísicas en sistemas líquidos multicomponente, es decir, un trabajo ideal para tener un primer

contacto con la termodinámica del estado líquido, uno de los campos de investigación tradicionales del grupo Platón, y que se adecuaba perfectamente a un alumno de TFG. El planteamiento del trabajo experimental a realizar puede parecer en primera aproximación bastante rutinario, y dado que las prácticas extracurriculares las realicé en un laboratorio de medidas físico-químicas en el ámbito de control de calidad en una fábrica, me resultó atractivo y familiar a la vez: me parecía interesante trabajar con equipos y procedimientos que no hemos visto durante el grado, una manera de ampliar mis conocimientos de cara a trabajar en un laboratorio en un futuro, pero a la vez organizar el tiempo de modo óptimo para simultanear las materias de cuarto curso con el trabajo de laboratorio suponía un reto que no sabía si iba a ser capaz de afrontar con éxito, pero desde luego sí que tenía que abordarlo.

Una vez seleccionado su trabajo y esperando a que se completaran todas las formalidades (como plazos de entrega de tutelados etc...) estuvimos hablando acerca de los sistemas líquidos con los que íbamos a trabajar, qué tipo de medidas íbamos a realizar para caracterizarlo de forma lo más completa posible y porqué, y otros detalles sobre el procedimiento experimental (periodo de tiempo para familiarizarme con los equipo y rutinas de trabajo, peculiaridades de cada equipo, preparación de muestras, tratamiento y validación de datos, etc...) En otras palabras, estábamos diseñando el plan de trabajo del TFG.

Se decidió trabajar con un líquido iónico, *bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexilpiridinio*, del que realizaría un barrido completo de sus medidas termofísicas. Mientras esperaba a que llegara el producto, di el paso previo a todo trabajo de investigación: la documentación y revisión de datos ya publicados. Esta parte, básica, no es exclusiva de la fase preparatoria, hay que estar al tanto en todo momento de los avances en la investigación, pero fui avanzando un poquito en la bibliografía del producto a tratar, buscando todo tipo de datos previos sobre las medidas que yo iba a realizar, e información sobre el compuesto y otros compuestos de la misma familia. De nuevo estaba planificando: acumulaba el máximo de datos posible para no ver de modo aislado al compuesto objeto de mi trabajo, lo estaba viendo en un contexto más amplio: el de poder comparar con otros similares para saber el porqué de sus diferentes propiedades.

No fue una sorpresa que la información conseguida sobre mi producto resultase escasa. De hecho, únicamente conseguí encontrar una serie de medidas termofísicas (algunas iguales y otras parecidas a las que yo iba a realizar) sobre mi compuesto. Más allá de eso, no encontré nada relacionado con usos industriales, medidas de seguridad, usos en síntesis sobre este líquido iónico... Terreno prácticamente

inexplorado: iba a aportar algo nuevo a la comunidad científica, así que lo iba a tener que hacer perfectamente, que no hubiese errores... Pronto aprendí que se trata de poner empeño y toda la atención y cuidado posibles, de usar toda la capacidad de análisis que hemos ido aprendiendo... y de ser consciente hasta qué punto un dato es válido pero contiene una incertidumbre.. controlar el error.

Centrándonos en la “gran familia”, los líquidos iónicos son un tema emergente en investigación debido a varios motivos que voy a comentar a continuación, pero que tienen una larga historia detrás: si bien la comunidad científica comenzó a publicar regularmente trabajos hacia 1990, se conocían desde finales del siglo XIX. La atención se incrementó de modo casi exponencial, y de los apenas 50 trabajos publicados en 1990 se pasó a unas 4000 referencias en 2009, y una simple búsqueda en la Web of Science puede proporcionar varias decenas de miles actualmente. El porqué es fácil: sus propiedades, especialmente su baja presión de vapor: uno de los mayores problemas ambientales de esta época es el uso masivo de disolventes orgánicos para cualquier tipo de proceso (reacciones industriales de síntesis o extracciones, por ejemplo). Estos disolventes orgánicos tienen presiones de vapor muy altas, lo que quiere decir que tienden a evaporarse con facilidad y por tanto pasan al medio ambiente en forma de gas contribuyendo de forma importante al cambio climático.

Los líquidos iónicos son clasificados como sales y comparten muchas de sus propiedades, con la excepción de su bajo punto de fusión. Tienen una utilidad distinta a las sales fundidas, ya que se pueden utilizar como electrolitos, agentes de transferencia de fase, surfactantes, fungicidas y biocidas.

Una distinción clara entre los líquidos iónicos a temperatura ambiente y las sales fundidas convencionales es que los líquidos iónicos suelen tener cationes orgánicos en vez de inorgánicos. Esto permite diferenciar por lo general a los líquidos iónicos de las sales fundidas (a pesar de que las sales fundidas pueden tener puntos de fusión menores que los líquidos iónicos en ciertos casos).

Este límite de solidificación tan bajo es debido a la estructura y, en último término, a las interacciones entre los iones. Los líquidos iónicos son compuestos totalmente iónicos pero que tienen una fuerza ion- ion bastante débil en comparación con las sales fundidas, esto es lo que hace que tengan una presión de vapor tan baja y por lo tanto es de esperar que muchos de estos líquidos iónicos alcancen antes la descomposición térmica que la vaporización. En resumen, la fuerza dominante en los líquidos iónicos es la coulombiana, que viene dada por la muy conocida expresión:

$$E_c = \frac{M \cdot Z^+ \cdot Z^-}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r} \quad (1)$$

siendo Z^+ la carga del catión, Z^- la carga del anión y r la distancia entre iones.

Poniendo como ejemplo un catión típico como lo es el sodio, podemos ver en función del tamaño de los aniones (todos con la misma carga) cómo varía el punto de fusión: para el NaCl, el punto de fusión es de 801 °C ($r=1,7$ Å) mientras que para el NaPF₆ es de 200 °C (2,4 Å). Extrapolando, podemos llegar a la conclusión de que para obtener una sal que fundiese a temperatura ambiente, necesitaríamos tener una separación entre iones de 3,4-4 Å¹.

El TFG no es únicamente la elaboración, la exposición y depósito de la memoria, como ya he mencionado el TFG es una manera de poner a prueba las aptitudes, habilidades y destrezas que hemos aprendido durante la carrera, que implica muchas facetas: el trabajo autosuficiente (aunque dirigido) en un laboratorio; la manera de enfocar un trabajo experimental o teórico de un modo no necesariamente original, pero si obteniendo datos originales y una experiencia propia; la planificación del mismo, ya que lo tienes que compaginar con otras asignaturas y con el propio tiempo disponible del lugar donde lo realizas; la adaptación a circunstancias no previstas o la resolución de problemas que siempre aparecen cuando se investiga, y el uso de útiles de búsqueda para encontrar información científica válida y/o verificada... son algunos de los aspectos que se afrontan.

En mi caso, entre muchos otros destacan tres objetivos principales que tenía que cumplir para sentirme seguro de haber aprendido algunas (imposible todas) de las cualidades exigibles a un graduado:

Objetivo uno: Quizás el objetivo más evidente e importante del trabajo, como lo es realizar una serie amplia de medidas termofísicas en distintas condiciones experimentales, que se centraron en las siguientes propiedades: densidad; velocidad de propagación del sonido, índice de refracción, viscosidad, conductividad y tensión superficial.

La medida de estas propiedades fue realizada siempre a presión atmosférica (0,1 MPa) en un rango de temperaturas desde 278,15 K hasta 338,15 K, con saltos de 2,5 K. A partir de ellas se obtendrán propiedades derivadas, tales como compresibilidades isoentrópicas, expansibilidades térmicas, refracciones molares y entalpías y entropías superficiales.

Objetivo dos: Otro punto importante que tengo que destacar es el esfuerzo dedicado al manejo de los equipos con las que iba a trabajar para realizar las medidas y la comprensión de los principios físicos que permiten relacionarlos con las propiedades a obtener. No son sólo equipos caros y muy específicos que nunca antes

hemos visto en la carrera (densímetro, refractómetro, tensiómetro, etc...), que requieren tiempo de aprendizaje para su correcto uso hasta ser autosuficientes en el laboratorio, además debemos entender por qué pueden usarse para obtener una propiedad dada. En caso contrario nos limitaríamos a un trabajo rutinario en el que obtenemos una serie de números (datos) con los que obtener otros números (propiedades) sin alcanzar al porqué es así. Por otra parte, manejar muestras de un líquido iónico requiere también de un cuidado y una técnica sensiblemente diferente al de otros líquidos comunes (agua o líquidos orgánicos)

Objetivo tres: Otra gran parte del trabajo realizado fue destinado a los aspectos documentales y bibliográficos: trabajar con un líquido iónico bastante desconocido es a priori sencillo, porque si no hay datos todo lo que se haga es una contribución relevante. Pero hay que entender que no es un caso independiente del resto, hay que buscar más para tener un marco de referencia que dote de cierta seguridad a lo que estamos haciendo. Por consiguiente, es obvio decir que nos costó encontrar información tanto de nuestro líquido iónico, pero también de otras medidas termofísicas de sistemas líquidos que tuviesen alguna relación con el objeto de estudio. Para subsanar esta falta de información, la experiencia previa del grupo de investigación Platón resultó fundamental, dado que la elección de los líquidos a trabajar sigue una pauta sistemática que facilita la interpretación de los resultados. Así, nos hemos apoyado en dos TFG previos (de los alumnos Adrián Pelegrina y Miguel Sánchez-Rubio), y combinando y comparando los datos aquí obtenidos con los de las mismas propiedades con los otros líquidos iónicos de estos trabajos, hemos tratado de proponer posibles explicaciones basándonos en la influencia de los iones, lo que se desarrolla más adelante, en el apartado 4 de esta memoria, de discusión de los datos experimentales.

1.1 Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexilpiridinio.

El líquido seleccionado en esta ocasión es el **bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexilpiridinio**, cuya representación esquemática se muestra a continuación:

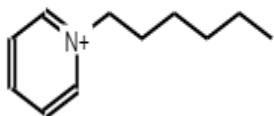


Imagen 1: catión 1-hexilpiridinio

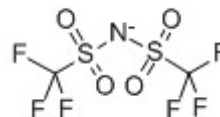


Imagen 2: anión bis(trifluorometilsulfonil)imida

Tabla 1: Características del líquido iónico utilizado.

Producto	Fórmula molecular	Pureza	Número CAS	Casa comercial
[hpy][Tf ₂ N]	C ₁₃ H ₁₈ F ₆ N ₂ O ₄ S ₂	99%	[460983 – 97 – 5]	Iolitec

Los dos iones que lo forman son bastante voluminosos por lo que es de esperar que datos como la viscosidad sean elevados, y que su manejo sea más laborioso.

Aunque en general los líquidos iónicos son muy higroscópicos, en nuestro caso, el líquido iónico traía muy poca agua absorbida (determinación Karl-Fisher de agua igual a 110 ppm) por lo que no se estimó necesario realizar un tratamiento previo de secado del mismo (calentamiento de la muestra en vacío al menos durante 24 h) para pasar a la medición de los datos.

Cabe decir que realizamos al principio una medida de densidad sobre el líquido recién sacado de la caja, y una medida a la semana para comprobar cómo afectaba a los datos la cantidad de agua que podía haber absorbido, siendo esta variación prácticamente nula. Como ejemplo ilustrativo, una determinación de la densidad a 25,00 °C en el primer día proporcionó un valor de 1,381566 g·cm⁻³ mientras que a la semana obtuvimos una densidad de 1,381329 g·cm⁻³, lo que implica una variación de 0,000237 g·cm⁻³.

2. EQUIPOS UTILIZADOS

En este apartado voy a describir brevemente los aparatos utilizados para realizar las medidas, así como la metodología que estos emplean.

2.1- Analizador de densidad y de velocidad de propagación del sonido



Imagen 3: Anton Paar DSA-5000

Para la medición de estas propiedades utilizamos un analizador de la densidad y de la velocidad de propagación del sonido denominando *Anton Paar DSA-5000*. La metodología de este aparato para determinar la densidad es medir electrónicamente la oscilación de la muestra introducida en un tubo con forma de *U*.

El líquido iónico se introduce a este tubo mediante una jeringuilla. Hay que tener mucho cuidado a la hora de la inyección, ya que con líquidos tan viscosos el riesgo de introducir burbujas de aire que alteren la medida es mucho mayor que con otros líquidos, proporcionando valores no representativos y erróneos.

El equipo corrige de forma automática la influencia de la viscosidad en la densidad. La incertidumbre asociada a la determinación de las densidades de $\pm 5 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

La velocidad de propagación del sonido en la muestra se determina mediante la medida de la velocidad de pulsos ultrasónicos que atraviesan nuestra muestra longitudinalmente a lo largo de una distancia determinada dentro del equipo. La incertidumbre de esta medida es $\pm 0,1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

El control de la temperatura tanto del aparato como de la muestra viene dado por un dispositivo *Peltier* implementado en el equipo, que proporciona una incertidumbre de $\pm 0,001 \text{ K}$.

A la hora de limpiar este aparato introducimos con una jeringuilla un volumen muy elevado de acetona, haciendo que el líquido iónico que hay dentro del tubo se desplace hacia abajo y abandone el dispositivo. Para eliminar esta acetona introducimos un tubo unido a una bomba de aire de forma que este aire elimina la acetona (por evaporación) El tiempo necesario para eliminar la acetona completamente y dejar el tubo limpio es de unos 15 minutos, y se comprueba atendiendo a la medida de densidad del aire ambiental, que debe dar un valor similar al obtenido inicialmente, antes del primer llenado.

2.2 Refractómetro

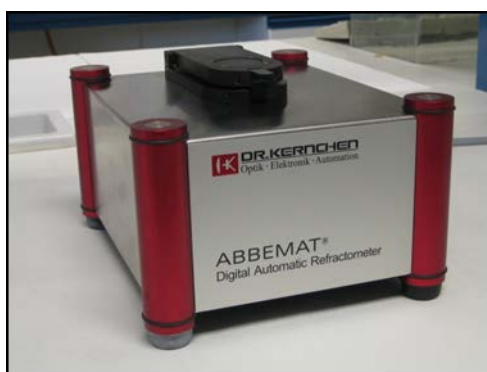


Imagen 4: Refractómetro Abbemat HP

En la determinación del índice de refracción utilizamos el refractómetro *Abbemat HP* del *Dr Kernchen* que se muestra en la imagen encima de este párrafo.

Para la medición de esta propiedad introducimos nuestro líquido iónico con una pipeta Pasteur en una cavidad del aparato con una superficie lisa de prisma de zafiro

sintético. Sobre esta muestra se incide un rayo cónico de luz con una longitud de onda de $589,3 \pm 0,1 \text{ nm}$ (línea D del sodio), la incertidumbre de estas medidas es de $\pm 5 \cdot 10^{-6}$

Como antes, el control de la temperatura se realiza mediante un dispositivo *Peltier* incorporado al equipo, con una incertidumbre de $\pm 0,002 \text{ K}$.

Para la limpieza de este aparato utilizaremos igualmente acetona, que eliminaremos mediante una trompa de vacío, evitando el uso de papel debido a la posibilidad de rayar el prisma de zafiro sintético.

2.3 Viscosímetro

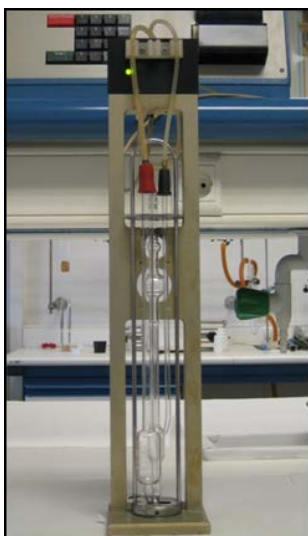


Imagen 5: Viscosímetro Ubbelohde acoplado a la celda de la unidad automática de medida (izquierda) y dispositivo Julabo MC (debajo)



Para la determinación de la viscosidad utilizamos un viscosímetro capilar *Ubbelohde* (casa comercial *Schott-Geräte*), que consta de un tubo en forma de U con dos ramificaciones (más una tercera ramificación auxiliar, elemento de seguridad). El viscosímetro se soporta sobre una celda metálica que se conecta a una unidad de medición automática del tiempo de flujo *AVS 440*.

Introducimos la muestra en el tubo en forma de U y hacemos que suba por aspiración por una ramificación, de modo que cuando una lente superior detecta el líquido, la bomba de aspiración para y el líquido empieza a caer por gravedad. En ese instante empieza a contar el cronómetro hasta que el líquido no es detectado por una lente inferior, lo que implica que el líquido ha caído. Sabemos por tanto el tiempo que tarda en caer desde la lente superior a la inferior, y sabemos el tamaño (radio) del capilar del tubo así que podemos conocer la viscosidad del líquido.

$$N = k \cdot \left(\dot{t} - \Delta_{HC} \right) = k \cdot \left(\dot{t} - \frac{E}{k \cdot t^2} \right) \quad (2)$$

En esta expresión K es la constante de viscosidad del tubo (en nuestro caso $0,1007 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$), Δ_{HC} es la llamada corrección de Hagenbach, y E es una constante que depende del tipo de viscosímetro.

Con esta medida calculamos la viscosidad cinemática (ν), para obtener la viscosidad absoluta tenemos que multiplicar la cinemática por la densidad del líquido, la incertidumbre del viscosímetro es de $\pm 1\%$. La relación es:

$$\eta = \nu \cdot \rho \quad (3)$$

La temperatura en la medición es controlada por un baño termostatzado mediante un dispositivo *Julabo MC*, la incertidumbre en la temperatura es de $\pm 0,01 \text{ K}$.

La limpieza del capilar por lo general se realiza con agua e isopropanol.

2.4 Conductímetro



Imagen 6: Conductímetro CRISON GLP 31 + F250 Automatic systems laboratories

Para la determinación de la conductividad se emplea un conductímetro *CRISON GLP 31* que utiliza dos electrodos de platino separados a una cierta distancia sobre un soporte de vidrio. La incertidumbre del conductímetro es de $\pm 1\%$

Para asegurarnos de que la medida que obtengamos es representativa de la muestra, realizamos una medida de la conductividad sobre una disolución patrón de KCl cuya conductividad es de $1413 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Para la operación de medida se introduce nuestro líquido iónico en un soporte de vidrio termostáticamente sellado y con un agitador magnético en su interior para intentar homogenizar la temperatura del líquido. Para el calentamiento empleamos un baño termostatzado *Julabo MC* y para garantizar que la temperatura es correcta en el interior, a la hora de la medida utilizamos un termómetro de precisión *F250* de la casa comercial *Automatic Systems Laboratories* ($\pm 0,01 \text{ K}$)

La limpieza del aparato se realiza con agua milliQ (electrodo) y con acetona (soporte de vidrio)

2.5 Tensiómetro

Para la determinación de la tensión superficial usamos el tensiómetro de gota *Lauda TVT-2*, que a su vez tiene un termostato *Lauda E-200* controlando la temperatura del equipo.

Las incertidumbres correspondientes son $\pm 0,1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ y $\pm 0,01 \text{ K}$ respectivamente.

Introducimos nuestro líquido mediante una jeringuilla en un soporte de metacrilato que cuenta con dos camisas por las que circula agua termostatizada. El líquido irá formando una gota cada vez más grande hasta que su peso no pueda ser soportado por la tensión superficial y caiga. Así como en la medida de la densidad y la velocidad de propagación del sonido, es importante tener cuidado por la posible formación de burbujas de aire que alteren nuestra medida haciéndola no representativa.



Imagen 7: Tensiómetro Lauda TVT-2

La expresión a aplicar para obtener el valor de la tensión superficial es:

$$\sigma = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot V_{\text{gota}} \cdot f}{2 \cdot \pi \cdot r_{\text{capilar}}} \quad (4)$$

donde $\Delta\rho$ es la diferencia de densidad entre fases; g es la aceleración gravitatoria; r_{capilar} es el radio del capilar; V_{gota} es el volumen de la gota y f una constante experimental que corrige la forma no esférica de la gota.

Para la limpieza de la jeringa utilizamos isopropanol.

3. TRATAMIENTO Y CORRELACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

3.1 Propiedades derivadas de nuestras medidas

A partir de los datos que nosotros hemos medido, podemos obtener otro tipo de propiedades de nuestro líquido iónico mediante relaciones matemáticas basadas en diferentes relaciones físicas, lo cual nos permite ampliar el espectro de análisis físico-químico.

3.1.1 Compresibilidad isoentrópica

Se obtiene mediante la ecuación de Newton-Laplace, haciendo la inversa de la densidad por la velocidad de propagación del sonido al cuadrado, consideramos la absorción ultrasónica despreciable.

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho \cdot u^2} \quad (5)$$

3.1.2 Expansibilidad térmica

Para su cálculo utilizamos la variación de la densidad con la temperatura a presión constante, hace referencia al cambio de volumen molar respecto de la temperatura

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = - \frac{1}{\rho} \left(\frac{d\rho}{dT} \right)_p \quad (6)$$

3.1.3 Refracción molar

Para su cálculo se emplea la relación de Lorentz-Lorenz, que emplea el volumen molar V_m y el índice de refracción n_D . Hace referencia al volumen ocupado por un mol de moléculas si no tenemos en cuenta el volumen libre, el volumen ocupado por los iones.

$$R_m = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot V_m \quad (7)$$

3.1.4 Entalpía superficial

Para su cálculo empleamos la tensión superficial y su variación respecto de la temperatura

$$\Delta H^\sigma = \sigma - T \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_p \quad (8)$$

3.1.5 Entropía superficial

Esta propiedad es únicamente la variación de la tensión superficial respecto de la temperatura

$$\Delta S^\sigma = - \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_p \quad (9)$$

3.2 Correlación de los datos experimentales

Nos encontramos a la hora de representar nuestras propiedades frente a la temperatura, que la correlación entre ellas no siempre es lineal, produciéndose de este modo ajustes de segundo grado incluso polinómicos.

Para las propiedades de densidad, velocidad de propagación del sonido, índice de refracción y tensión superficial, el ajuste fue lineal.

$$Y = A \cdot T + B \quad (10)$$

donde Y es la propiedad estudiada, T es la temperatura en kelvin y A y B son parámetros ajustables.

Para las propiedades de viscosidad dinámica y conductividad, se realiza un ajuste mediante la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)^{2,3,4}

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp \left(\frac{B}{T - T_0} \right) \quad (11)$$

$$\kappa = \kappa_\infty \cdot \exp \left(- \frac{B}{T - T_0} \right) \quad (12)$$

donde η_0 , κ_0 , B y T_0 , son parámetros ajustables sacados de la ecuación de Arrhenius, η_0 representa la viscosidad mínima, y κ_0 representa la conductividad iónica máxima, ambas a una temperatura hipotética infinita. B es el producto de la división $\frac{E_a}{k_B}$ donde E_a es la energía de activación y k_B la constante de Boltzmann.

Para comprobar el valor estadístico de los datos, en todos los casos se ha calculado la desviación relativa cuadrática media (DRCM) entre los datos experimentales y los correlacionados.

$$\text{DRCM (\%)} = 100 \cdot \left(\frac{1}{n} \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{Y_{i,exp} - Y_{i,corr}}{Y_{i,exp}} \right)^2 \right] \right)^{1/2} \quad (13)$$

$Y_{i,exp}$ es la magnitud experimental, $Y_{i,corr}$ es la magnitud correlacionada y n es el número de datos experimentales. La DRCM sirve para que nos hagamos una idea de la validez de la correlación, siendo mejor esta cuanto menor sea la DRCM.

A continuación, se muestra una tabla en la que podemos comprobar los ajustes realizados para cada propiedad y el valor del DRCM.

Tabla 2: Parámetros de ajuste de las propiedades respecto de la temperatura a una presión de 0,1 MPa

Propiedad	A	B		DRCM (%)
ρ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	-0,0009	1,6488		0,077
u ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	-2,2712	1917		0,018
n_D	-0,0003	1,5352		0,081
σ ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)	-0,0538	47,552		0,26
Propiedad	K^∞	B	T_0	DRCM (%)
K ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	635,95987	725,72882	178,50488	0,8545
Propiedad	η_0	B	T_0	DRCM (%)
η ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	0,11502	869,45875	165,91125	0,6469

4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para este apartado, nos hemos nutrido tanto de bibliografía en la red sobre nuestro producto como de otros trabajos de fin de grado realizados en el mismo laboratorio. En el caso de la referencia 8 se trabaja con un líquido iónico con el mismo catión, por lo que podemos ver la influencia del anión en la propiedad medida. En la referencia 9 se trabaja con el mismo anión, por lo que se puede observar la variación en la propiedad en función del catión. Por tanto, en este apartado vamos a comparar inicialmente nuestros datos con los datos de la bibliografía sobre nuestro mismo líquido iónico, y posteriormente los vamos a comparar con otros líquidos iónicos con mismo catión y diferente anión, y mismo anión y diferente anión respectivamente para poder justificar cómo afectan estos a los resultados.

En el caso de la referencia 8 (líquido $[hpy][BF_4]$) se trabaja con el anión *tetrafluoroborato*, mientras que nosotros trabajamos con *bis(trifluorometilsulfonil)imida*, un anión bastante más voluminoso, el catión es el mismo.

En la referencia 9 ($[bpy][Tf_2N]$) se trabaja con el catión *1-butilpiridinio*, mientras que nosotros trabajamos con el *1-hexilpiridinio*, un catión con la cadena alifática más larga, siendo el anión el mismo.

Por tanto, tenemos un líquido iónico que cuenta con iones más voluminosos en ambos casos (catión y anión) que los líquidos iónicos frente a los cuales estamos enfrentando en términos de propiedades.

4.1 Resultados experimentales vs resultados bibliográficos

Voy a empezar comparando los datos bibliográficos de nuestro líquido con los que he obtenido experimentalmente.

4.1.1 Densidad

Es importante seleccionar un dato de densidad de la bibliografía (hay varios) en el cual esta haya sido determinada por el mismo método que el nuestro (tubo vibrante en U).

Ya que tenemos los datos bibliográficos, vamos a realizar un análisis cuantitativo para determinar la similitud entre resultados. Esta similitud la vamos a determinar mediante la desviación relativa cuadrática media. El DRCM entre los datos experimentales y los bibliográficos en el caso de la densidad es 0,89%. (anexo A4.1) Esta diferencia estadística puede considerarse como muy buena.

4.1.2 Conductividad eléctrica

Respecto a la conductividad obtenemos diferencias notables, que bien pueden ser debidas a incertidumbres internas del equipo ya que no se usa el mismo aparato de medida, para la bibliográfica han empleado un aparato de medida MP522, mientras que nosotros hemos utilizado un aparato CRISON GLP 31. La desviación relativa cuadrática media para la conductividad es de 11,43% (anexo A4.2), podemos afirmar que las diferencias existen y son bastante notables. No nos atrevemos a entrar a valorar la calidad de unos y otros datos, pero dado que con el resto de propiedades la comparación ha resultado ser muy satisfactoria y el equipo usado no ofrece ninguna anomalía visible con otras muestras, vamos a dar por representativos nuestros datos.

4.1.3 Viscosidad

Respecto a la viscosidad, de entre las varias posibilidades que se han encontrado en la bibliografía, escogemos un trabajo en el que se utilice el mismo método de determinación que nosotros (tubo capilar). La comparación de ambas indica que hay pequeñas diferencias en las medidas iniciales pero conforme aumenta la temperatura prácticamente desaparecen llegando a dar casi el mismo valor.

La desviación relativa cuadrática media para el caso de la viscosidad es de 1,57%, realmente baja para una propiedad de estas características (anexo A4.3).

4.1.4 Tensión superficial

En el caso de la tensión superficial obtenemos divergencias mínimas sobre todo en las primeras medidas, pero a temperaturas intermedias y finales la desviación parece aumentar.

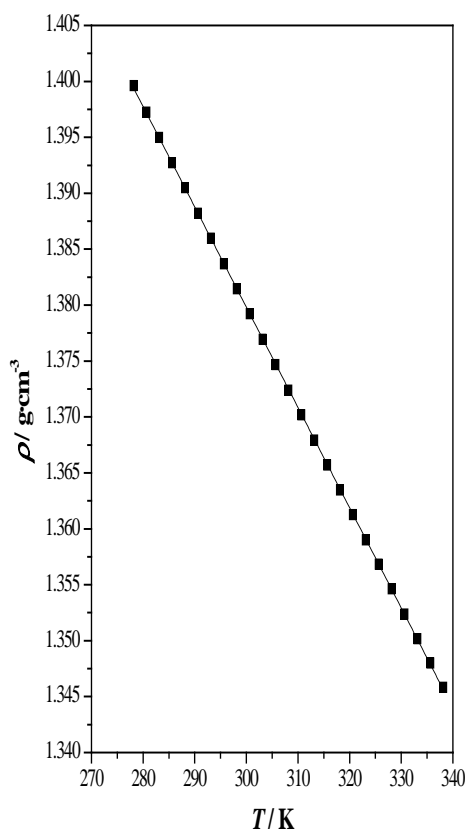
Hay que destacar que el método de determinación de la tensión superficial utilizado en la bibliografía es el “método de pompa” mientras que nosotros utilizamos el método de gota.

El DRCM es de 2,44% (Anexo A4.4).

4.2 Influencia de los iones en las medidas

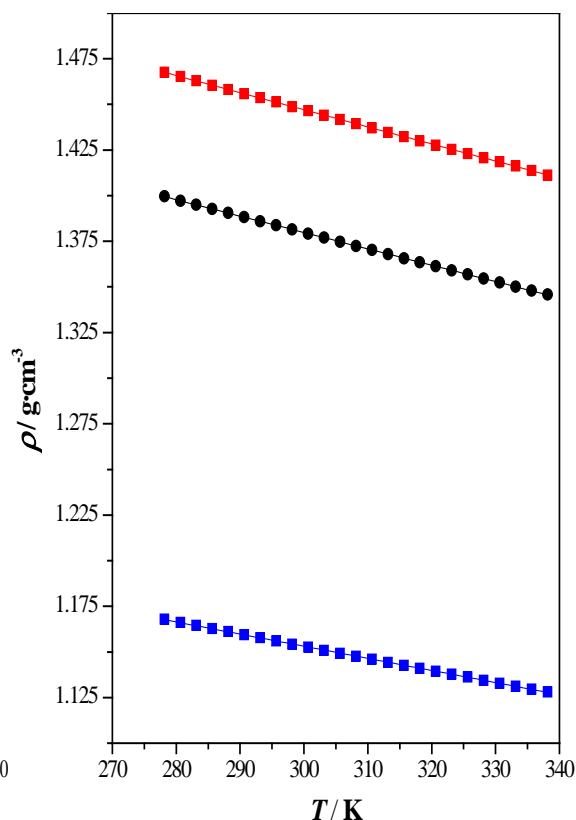
Como he comentado anteriormente voy a hacer una representación en la que se superpongan las propiedades obtenidas por el líquido iónico de este trabajo frente a las propiedades obtenidas por los otros dos líquidos iónicos en los que comparto catión y anión, de manera que podamos relacionar el comportamiento observado en cada propiedad con los iones que lo componen. Cabe destacar que bibliográficamente observamos que el cambio en el anión del líquido iónico tiene un efecto mayor sobre la propiedad medida que el cambio del catión, efecto que vamos a observar nosotros a continuación en las representaciones.

4.2.1. Densidad



Gráfica 1: Representación de la densidad del [hpy][Tf₂N] respecto de la temperatura a 0,1 MPa

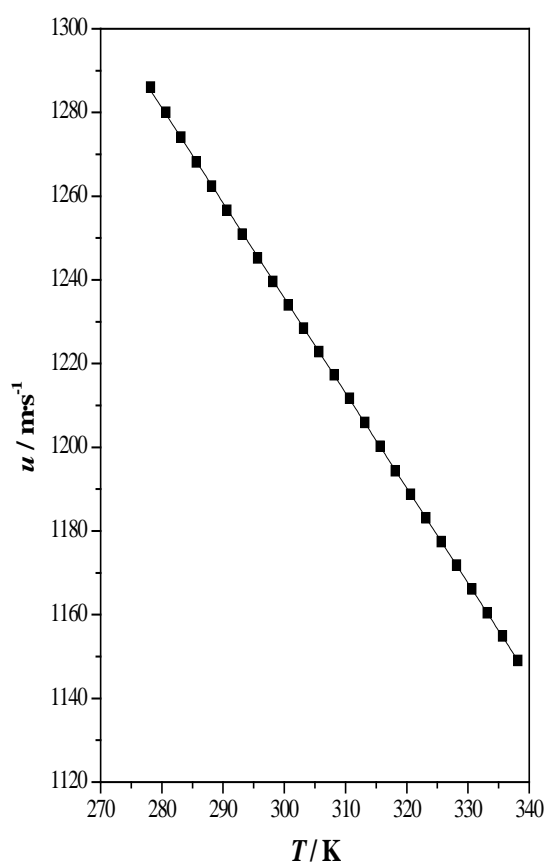
15



Gráfica 2: Densidad de [hpy][Tf₂N], [hpy][BF₄], [bpy][Tf₂N]

Como podemos apreciar en las gráficas, la densidad es una propiedad que disminuye de forma lineal con la temperatura. La influencia del tamaño de los iones se verá reflejada en la densidad de forma que cuanto menor tamaño tenga el ion, más grande será la densidad, dicho con otras palabras, un ion de tamaño pequeño se organizará mejor en la red que un ion de tamaño mayor, ya que será más compacto y esto se verá reflejado directamente en la densidad, siendo más denso aquel líquido iónico que tenga un menor tamaño de iones. En este caso podemos ver como el líquido más denso es $[bpy][Tf_2N]$, correspondiente a la referencia⁹, cuya diferencia con este líquido iónico es la presencia de *1-butilpiridinio* en vez de *1-hexilpiridinio*. Dado que el catión es más pequeño que el de este trabajo y el anión es el mismo, la densidad será mayor. El líquido menos denso lo observamos en el caso del $[hpy][BF_4]$ ⁸, compartimos catión y el anión es menos voluminoso que este, sin embargo, parece ser que el empaquetamiento de su líquido iónico es bastante peor debido a la gran diferencia de tamaño entre el catión y el anión, por lo que la densidad es considerablemente menor.

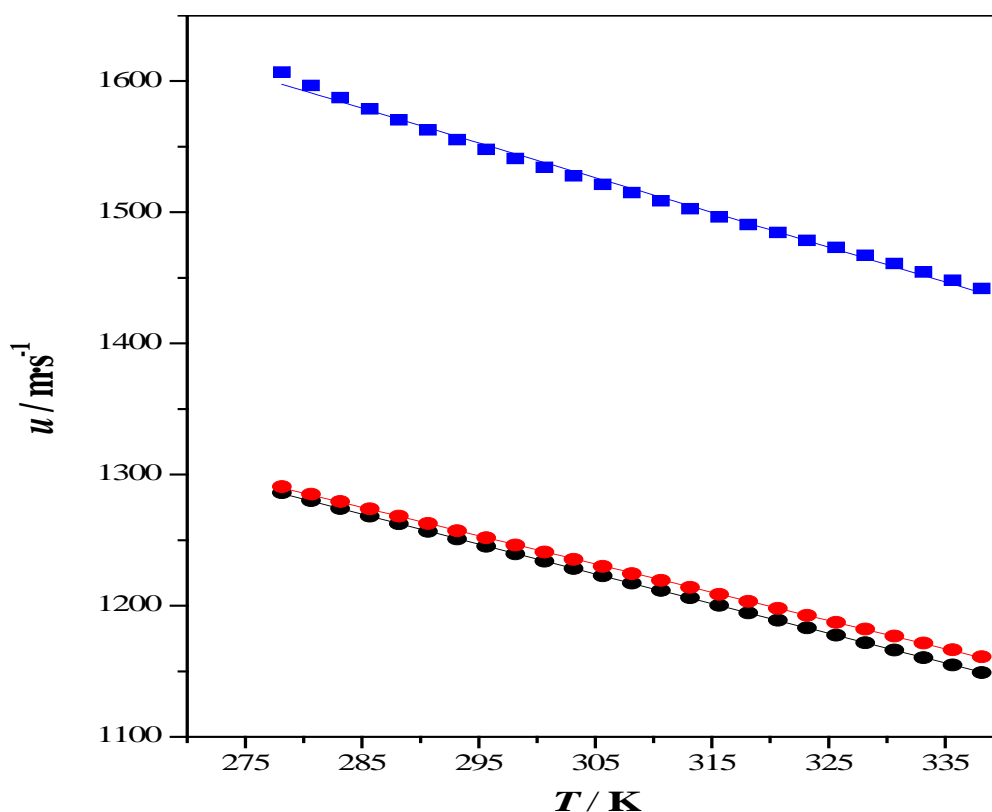
4.2.2. Velocidad de propagación del sonido



Gráfica 3: Representación de la velocidad de propagación del sonido del $[hpy][Tf_2N]$ respecto de la temperatura a 0.1 MPa

De igual forma que la densidad, la velocidad de propagación del sonido disminuye de forma lineal respecto de la temperatura. Esto se debe principalmente a la estructura molecular y las intensas interacciones intermoleculares, factores que influyen directamente sobre el empaquetamiento de los iones, pero que se relajan y atenúan a medida que aumenta la agitación térmica.

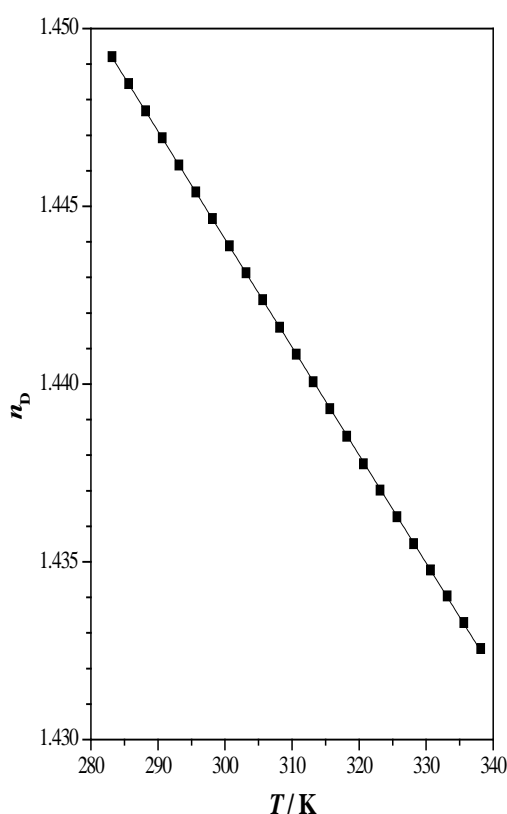
Podemos apreciar que la influencia de un catión más voluminoso sobre la velocidad de propagación es prácticamente nula, ya que observamos datos muy parecidos entre las propiedades obtenidas por este líquido y las propiedades obtenidas por el de la referencia⁹.



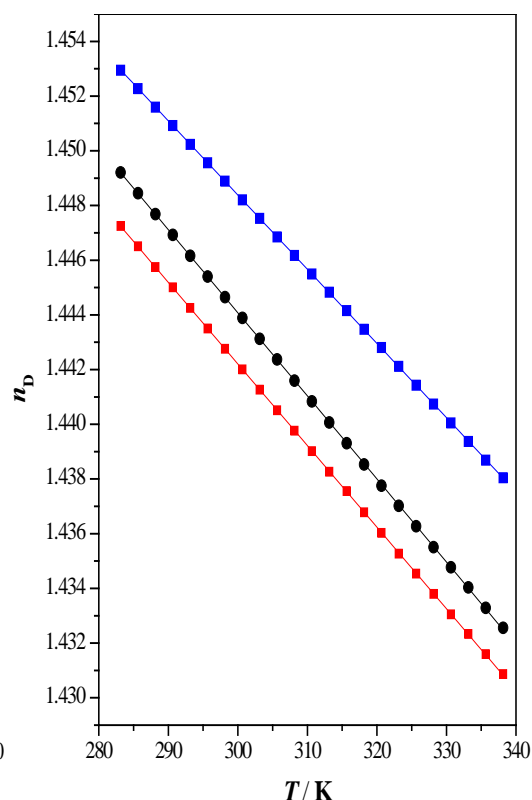
**Gráfica 4: Velocidad de propagación del sonido de [■]
[hpy][Tf₂N], [■] [hpy][BF₄], [■] [bpy][Tf₂N]**

La mayor variación se observa con el cambio de anión: recordemos que la referencia⁸ cuenta con el mismo catión y con un anión mucho menos voluminoso, lo que se traduce en una velocidad de propagación del sonido considerablemente mayor (del orden de 300 m·s⁻¹ más grande).

4.2.3. Índice de refracción



Gráfica 5: Representación del índice de refracción del [hpy][Tf₂N] respecto de la temperatura a 0,1 MPa



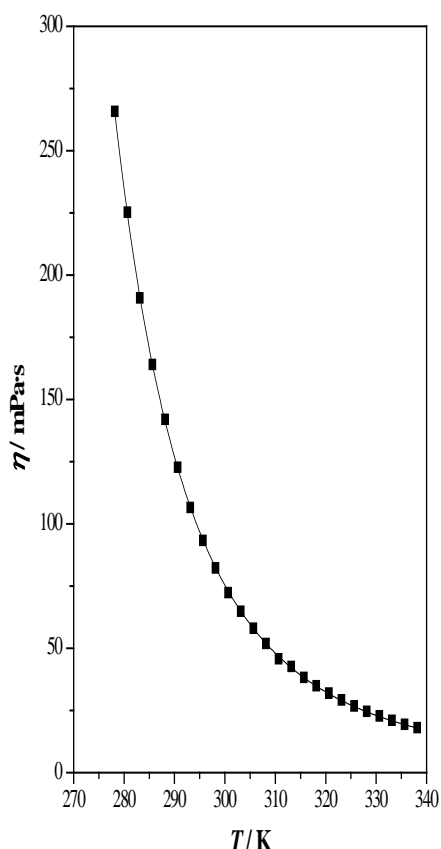
Gráfica 6: Índice de refracción de [■] [hpy][Tf₂N], [■] [hpy][BF₄], [■] [bpy][Tf₂N]

Respecto al índice de refracción podemos ver también una representación en la que el índice de refracción disminuye linealmente con la temperatura.

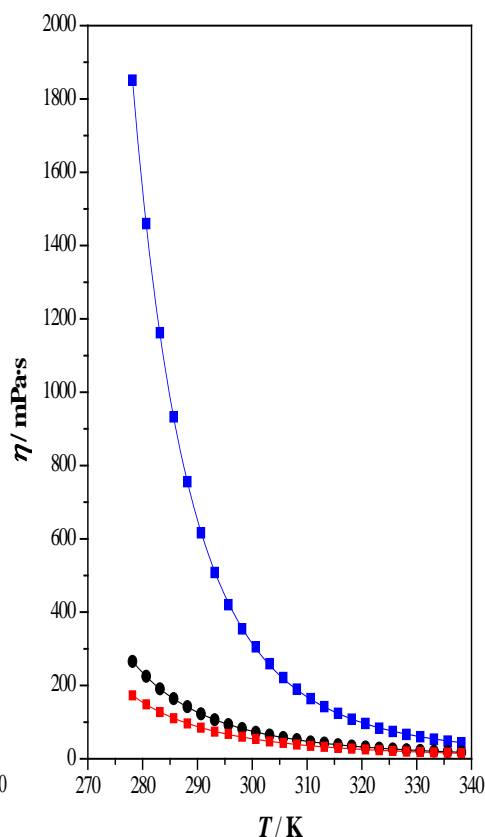
Teóricamente el índice de refracción aumenta al disminuir el volumen molar reducido, que es la diferencia entre el volumen molar y el volumen molar no ocupado, lo que se traduce en que cuanto mayor sea el empaquetamiento, menor es la velocidad de la luz, y por tanto mayor es el índice de refracción.

Respecto al cambio de iones, observamos que un catión más voluminoso va a hacer que el índice de refracción aumente levemente, lo cual no podemos explicar teóricamente ya que el empaquetamiento empeorará, mientras que una disminución en el tamaño del anión va a provocar un aumento considerable en el índice de refracción, ya que el empaquetamiento será más compacto.

4.2.4. Viscosidad dinámica



Gráfica 7: Representación de la viscosidad dinámica del $[hpy][Tf_2N]$ respecto de la temperatura a 0,1 MPa

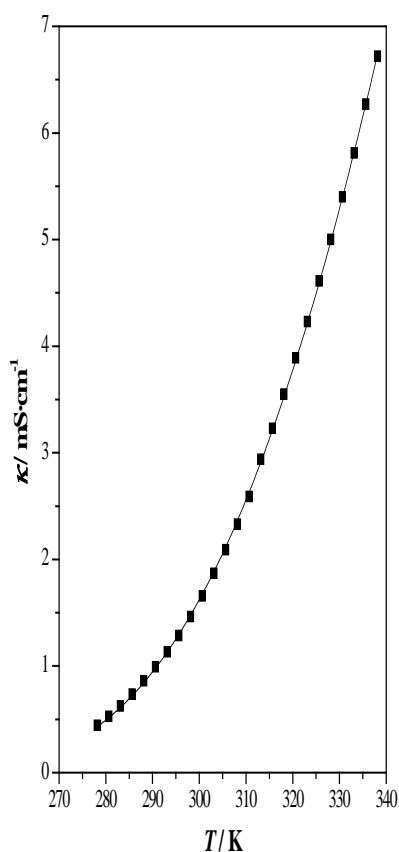


Gráfica 8: Viscosidad dinámica de $[hpy][Tf_2N]$, $[hpy][BF_4]$, $[bpy][Tf_2N]$

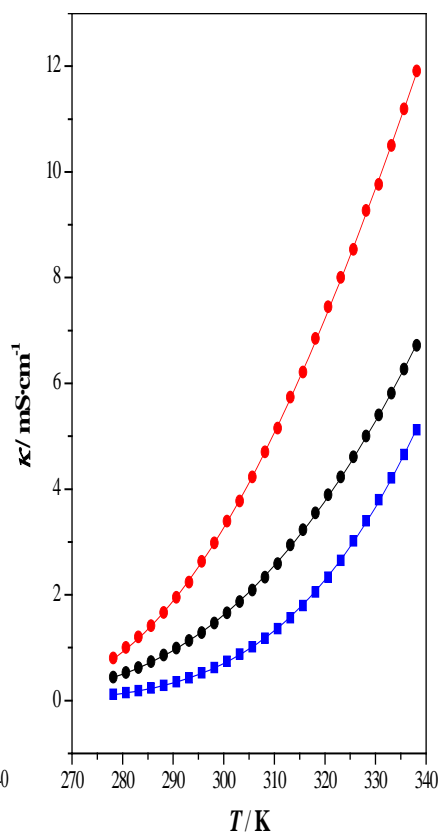
En el caso de la viscosidad podemos observar una disminución exponencial de la propiedad en función de la temperatura. La viscosidad del líquido iónico va a depender fundamentalmente del empaquetamiento de los iones y de las interacciones coulombianas entre ellos, que al ser muy importantes en el caso de líquidos iónicos hacen obtener valores de viscosidad muy elevados.

Los valores observados comparando las viscosidades entre los distintos líquidos iónicos no son los esperados: observamos la menor viscosidad en el líquido iónico cuyo empaquetamiento es mayor, aunque sí es cierto que son valores prácticamente iguales los observados en el líquido $[bpy][Tf_2N]$, y en el líquido $[hpy][Tf_2N]$. Donde observamos una gran variación es en el caso del $[hpy][BF_4]$, en el que la viscosidad alcanza valores muy elevados, sobre todo a temperaturas bajas.

4.2.5. Conductividad



Gráfica 9: Representación de la conductividad del $[hpy][Tf_2N]$ respecto de la temperatura a 0,1 MPa

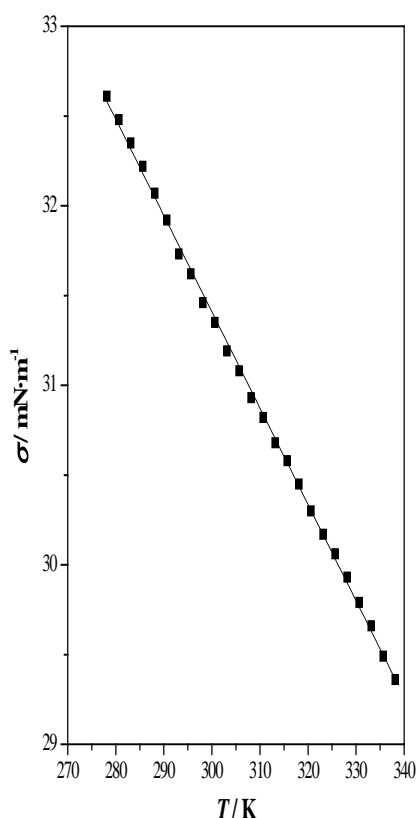


Gráfica 10: Conductividad de $[hpy][Tf_2N]$, $[hpy][BF_4]$, $[bpy][Tf_2N]$

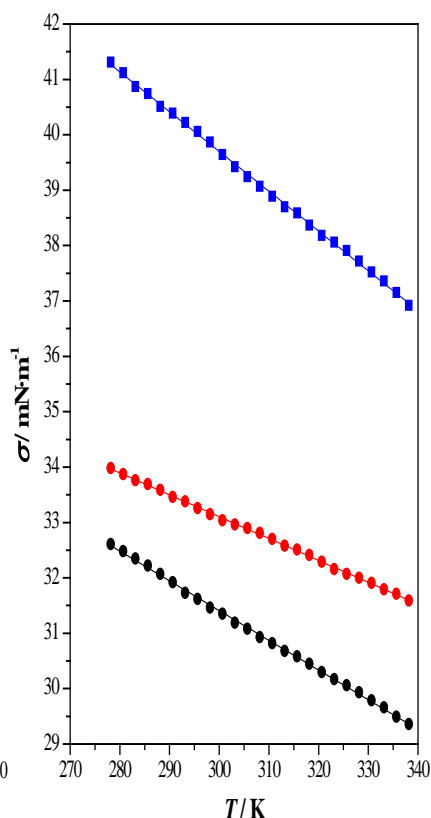
En el caso de la conductividad observamos un crecimiento exponencial conforme aumenta la temperatura. El comportamiento de la conductividad se puede justificar como el comportamiento inverso a la viscosidad.

Podemos apreciar como un aumento en la cadena alifática del catión, va a implicar una disminución de la conductividad debido a que el volumen del catión será mayor y por tanto será mayor la resistencia a la transferencia de iones. Según la representación, también podemos llegar a la conclusión de que una disminución del tamaño del anión va a conllevar una disminución de la conductividad, ya que favorecerá la transferencia de iones.

4.2.6. Tensión superficial



Gráfica 11: Representación de la tensión superficial del [hpy][Tf₂N] respecto de la temperatura a 0,1 MPa



Gráfica 12: Tensión superficial de [■] [hpy][Tf₂N], [■] [hpy][BF₄], [■] [bpy][Tf₂N]

En el caso de la tensión superficial observamos la variación dicha propiedad de forma lineal respecto de la temperatura.

La tensión superficial está relacionada con la extensión de las interacciones entre los iones. La energía de las partículas en el seno de la disolución es menor que en la superficie, por tanto, tienden a residir allí. Cuanto mayores son las fuerzas intermoleculares, mayores serán las fuerzas necesarias para mover una partícula del seno de la disolución a la superficie, es decir, mayor será su tensión superficial. De tal modo, podemos deducir que como la tensión superficial está relacionada directamente con las interacciones entre los iones, la tensión superficial aumentará conforme disminuya el diámetro de los iones.

Observamos como un aumento en el tamaño de la cadena alifática del catión conlleva una disminución de la tensión superficial del líquido iónico, esto puede explicarse debido a que la interacción entre los iones será más débil, y, además. la

cadena alifática puede orientarse hacia el exterior disminuyendo la energía superficial del sistema.

La disminución en el tamaño del anión lleva consigo un aumento notable en la tensión superficial, esto puede ser debido a la interacción electrostática ion-ion debido a la disminución del diámetro del ion.

4.3. Propiedades derivadas

Mediante diversas relaciones matemáticas (todas ellas con base termodinámica) podemos obtener otro tipo de propiedades termofísicas que nos ayudan a completar el espectro de nuestro líquido iónico.

- Compresibilidad isoentrópica: La obtenemos realizando la inversa de la densidad por la velocidad de propagación del sonido al cuadrado. Utilizamos la ecuación (5).
- Expansibilidad térmica: Hace referencia al cambio del volumen molar respecto de la temperatura. Utilizamos la ecuación (6).
- Refracción molar: Magnitud relacionada con la densidad y con el índice de refracción. Utilizamos la ecuación (7).
- Entalpía superficial: Empleamos la tensión superficial y su variación respecto de la temperatura. Utilizamos la ecuación (8).
- Entropía superficial: Variación de la tensión superficial respecto de la temperatura. Utilizamos la ecuación (9).

Como podemos apreciar, los valores de estas propiedades derivadas dependen de la temperatura así que vamos a calcularlo para el valor de temperatura inicial, el valor de temperatura ambiente y el valor de temperatura final.

Propiedad	278,15 (K)	298,15 (K)	338,15 (K)
κ_s / TPa^{-1}	432,02	471,11	562,77
α_p / kK^{-1}	0,64303	0,65149	0,66874
$R_m / cm^3 \cdot mol^{-1}$	----	85,561	85,745
$\Delta H^\sigma / mN \cdot K^{-1} \cdot m^{-1}$	47,574	47,500	47,552
$\Delta S^\sigma / mN \cdot m^{-1}$	0,0538	0,0538	0,0538

Tabla 3: Propiedades termofísicas derivadas de las propiedades experimentales del líquido iónico [hpy][Tf₂N] a una presión de 0,1 MPa a tres temperaturas distintas: compresibilidad isoentrópica κ_s , expansibilidad térmica α_p , refracción molar R_m , entalpía superficial ΔH^σ y entropía superficial ΔS^σ .

Puede apreciarse que falta el dato del índice de refracción a 278,15 K. El motivo es que el instrumento que regula la temperatura en el refractómetro solo puede llegar hasta 283,15 K.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo de fin de grado hemos realizado una caracterización físico-química de las propiedades del líquido iónico $[hpy][Tf_2N]$ en un rango de temperaturas que abarca desde los 278,15 K a los 338,15 K y a una presión de 0,1 MPa.

También hemos calculado propiedades derivadas de las propiedades medidas para ampliar el espectro de caracterización del compuesto.

Posteriormente hemos comparado las propiedades medidas con las propiedades observadas en la bibliografía de nuestro mismo compuesto a nivel cuantitativo.

Además, hemos realizado una comparación cualitativa de nuestras propiedades respecto de las mismas propiedades de otros líquidos iónicos, con los cuales compartimos un ion y variamos el otro, para poder así, determinar la influencia del tamaño del ion en la propiedad.

Las propiedades medidas y comparadas han sido las siguientes:

- *Densidad*: Hemos observado que la densidad disminuye linealmente con la temperatura, y un ajuste correcto respecto de los datos bibliográficos, con muy poca variación en la medida, y hemos conseguido justificar la influencia del tamaño del catión en la propiedad, siendo menos denso el compuesto cuanto mayor es el tamaño del catión debido a un peor empaquetamiento estructural.

- *Velocidad de propagación del sonido*: De igual manera, en el ajuste cualitativo hemos observado que la velocidad de propagación del sonido decrece con la temperatura, y que un cambio de tamaño en el catión apenas influye en la propiedad, pero un cambio en el tamaño del anión sí, haciendo que una disminución en el tamaño del anión implique un aumento notable en la velocidad de propagación del sonido (del orden de $300 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)

- *Índice de refracción*: El índice de refracción disminuye igual que las propiedades anteriores de manera lineal respecto de la temperatura. Respecto a la comparación cualitativa observábamos un hecho que no podíamos explicar teóricamente ya que un aumento de volumen en el catión llevaba consigo un aumento en el índice de refracción; teóricamente el empaquetamiento al aumentar el tamaño del catión será peor y por tanto empeorará el índice de refracción.

- *Viscosidad*: En esta propiedad observamos una disminución exponencial respecto de la temperatura. En el análisis cuantitativo observamos unos valores

prácticamente iguales a los resultados bibliográficos, y en el análisis cualitativo observamos como un cambio en el tamaño del catión apenas tiene efecto en la viscosidad, mientras que una disminución en el tamaño del anión conlleva un aumento considerablemente grande de la viscosidad a bajas temperaturas. Los valores de viscosidad a alta temperatura (338,15 K) son prácticamente iguales independientemente del tamaño de los iones involucrados.

- *Conductividad*: En este caso observamos un aumento exponencial de la propiedad respecto de la temperatura, y es que la conductividad se relaciona a menudo con la inversa de la viscosidad. Cuantitativamente observamos variaciones en el resultado, con una DRCM de 11,43% y cualitativamente observamos los valores esperados, ya que un aumento en el tamaño del catión conlleva una disminución en la conductividad ya que aumenta la resistencia a la transferencia de iones.

- *Tensión superficial*: Volvemos a tener una propiedad que varía linealmente respecto de la temperatura. Cuantitativamente observamos valores prácticamente iguales, a pesar de que ellos utilizaron un método de determinación de la tensión superficial distinto al nuestro, la DRCM es del 2,4%. Cualitativamente conseguimos explicar los resultados obtenidos ya que un aumento en el tamaño del catión va a producir que las interacciones coulombianas sean menores y por tanto que la tensión superficial sea menor, a su vez una disminución del tamaño del anión, implicará que la tensión superficial aumente por el mismo razonamiento.

Por lo general podemos explicar los resultados obtenidos debido a la influencia de los iones en las propiedades, aunque sería necesario proseguir con nuevos líquidos iónicos para tener una base más amplia de discusión.

Para finalizar, a nivel personal me gustaría destacar lo mucho que he aprendido trabajando no solo con el director, sino con todos los miembros de este grupo de investigación, tanto a nivel académico como a nivel personal, ya que me han ayudado a crecer como persona. También me han hecho valorar lo que es trabajar duro y poner dedicación y empeño en un trabajo para ver como al final da sus frutos

Desde luego, este trabajo ha sido lo más exigente para mí en toda la carrera, ya que tienes que aprender muchas cosas desde cero, ya sea buscar la bibliografía, aprender a utilizar aparatos desconocidos y procedimientos mucho más rigurosos, o arreglar tus propios problemas en el laboratorio, además de lidiar con el estrés que conlleva escribir algo de una manera “profesional” y apartada de lo académico, y es de lo que más orgulloso estoy de haber terminado, por ser el máximo responsable de todos y cada uno de los pasos y del resultado.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Wassereheid, P; Welton, T. *Ionic liquids in synthesis*, 2nd ed.; Wiley-VCH, 2008.
2. Vogel, H. *The temperature dependence law of the viscosity of fluids.*; Z. Phys, 1921; pp 645-646.
3. Fulcher, G.S. *Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses.*; Am. Ceram. Soc. J, 1925; pp 339-355.
4. Tammann, G; Hesse, W. *The dependancy of viscosity on temperature in hypotermic liquids*; Z. Anorg. Allg. Chem, 1926; pp 254-257.
5. Oliveira, F. S.; Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Coutinho, J. A. P.; Lopes, J. N. C.; Rebelo, L. P. N.; Marrucho, I. M. Structural and positional isomerism influence in the physical properties of pyridinium NTf₂-Based ionic liquids: Pure and water saturated mixtures. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55 (10), 4514-4520.
6. Liu, Q.-S.; Yang, M.; Li, P.-P.; Sun, S.-S.; Welz-Biermann, U.; Tan, Z.-C.; Zhang, Q.-G. Physicochemical properties of ionic liquids [c3py][NTf₂] and [c6py][NTf₂]. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, 56 (11), 4094-4101.
7. Crosthwaite, J. M.; Muldoon, M. J.; Dixon, J. K.; Anderson, J. L.; Brennecke, J. F. Phase transition and descomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinum ionic liquids. *J. Chem. Thermodynamic*. **2005**, 37 (6), 559-568.
8. Pelegrina, A. Mezclas líquidas multicomponente: determinación e interpretación de propiedades físico-químicas en diferentes condiciones experimentales. Trabajo de fin de grado, Universidad de Zaragoza, 2019.
9. Sánchez-Rubio, M. Estudio de las propiedades termofísicas del 1-butilpiridinio bis(trifluorometilsulfonil)imida. Trabajo de fin de grado, Universidad de Zaragoza, 2019.

ANEXO

ANEXO

Tabla A1. Propiedades termofísicas experimentales del líquido iónico [hpy][Tf₂N] a una presión de 0,1 MPa en función de la temperatura.

T / K	ρ / g·cm ³	u / m·s ⁻¹	n_D	ν / mm·s ⁻¹	η / mPa·s	K / μ S·cm ⁻¹	σ / mN ·m ⁻¹
278,15	1,399606	1286,01		189,848675	265,7133444	442	32,61
280,65	1,3972225	1280,05		161,185416	225,2118899	528	32,48
283,15	1,3949805	1274,08	1,449204	136,79284	190,8233441	624	32,35
285,65	1,392728	1268,19	1,448447	117,812885	164,0813036	735	32,22
288,15	1,3904845	1262,37	1,447685	102,102654	141,9721574	860	32,07
290,65	1,3882075	1256,62	1,446926	88,4023862	122,7208556	992	31,92
293,15	1,3859595	1250,91	1,446162	76,9034115	106,5850138	1132	31,73
295,65	1,383693	1245,23	1,445398	67,4174199	93,28501198	1286	31,62
298,15	1,3814475	1239,57	1,444649	59,5597361	82,2786486	1464	31,46
300,65	1,3792195	1233,98	1,443887	52,4099528	72,28482894	1656	31,35
303,15	1,376943	1228,42	1,443125	47,053631	64,79016783	1867	31,19
305,65	1,3746645	1222,84	1,442372	42,1645336	57,96208755	2090	31,08
308,15	1,37239	1217,29	1,441596	37,844366	51,93722944	2330	30,93
310,65	1,370181	1211,69	1,440834	33,3589848	45,70784716	2590	30,82
313,15	1,367912	1205,94	1,440065	31,1374082	42,59323427	2940	30,68
315,65	1,3656815	1200,19	1,439304	28,0335898	38,28495495	3230	30,58
318,15	1,363472	1194,39	1,438528	25,6225776	34,93566712	3550	30,45
320,65	1,3612505	1188,77	1,437756	23,4431292	31,91197129	3890	30,3
323,15	1,35899	1183,12	1,437017	21,4035859	29,08725924	4230	30,17
325,65	1,3568385	1177,47	1,436268	19,6953135	26,72335966	4610	30,06
328,15	1,354634	1171,81	1,435506	18,1259356	24,55400866	5000	29,93
330,65	1,352355	1166,12	1,434772	16,7699948	22,67898635	5400	29,79
333,15	1,350171	1160,44	1,434033	15,5166815	20,95017344	5810	29,66
335,65	1,3479955	1154,87	1,433286	14,391179	19,3992446	6270	29,49
338,15	1,3458105	1149,05	1,432555	13,4136508	18,0522321	6720	29,36

Tabla A2: Propiedades termofísicas derivadas de las propiedades experimentales del líquido iónico [hpy] [Tf2N] a una presión de 0,1 MPa en función de la temperatura

T / K	κ_s / TPa^{-1}	α_p / kK^{-1}	$R_m / cm^3 \cdot mol^{-1}$	$\Delta H^\sigma / mN \cdot K^{-1} \cdot m^{-1}$	$\Delta S^\sigma / mN \cdot m^{-1}$
278,15	432,02	0,6430		47,57447	0,0538
280,65	436,80	0,6441		47,57897	0,0538
283,15	441,61	0,6452	85,483	47,58347	0,0538
285,65	446,44	0,6462	85,496	47,58797	0,0538
288,15	451,29	0,6473	85,508	47,57247	0,0538
290,65	456,18	0,6483	85,523	47,55697	0,0538
293,15	461,10	0,6494	85,534	47,50147	0,0538
295,65	466,08	0,6504	85,547	47,52597	0,0538
298,15	471,11	0,6515	85,561	47,50047	0,0538
300,65	476,16	0,6525	85,572	47,52497	0,0538
303,15	481,27	0,6536	85,586	47,49947	0,0538
305,65	486,48	0,6547	85,601	47,52397	0,0538
308,15	491,74	0,6558	85,612	47,50847	0,0538
310,65	497,09	0,6568	85,622	47,53297	0,0538
313,15	502,68	0,6579	85,634	47,52747	0,0538
315,65	508,34	0,6590	85,645	47,56197	0,0538
318,15	514,12	0,6601	85,652	47,56647	0,0538
320,65	519,84	0,6612	85,660	47,55097	0,0538
323,15	525,69	0,6623	85,677	47,55547	0,0538
325,65	531,58	0,6633	85,684	47,57997	0,0538
328,15	537,61	0,6644	85,693	47,58447	0,0538
330,65	543,78	0,6655	85,712	47,57897	0,0538
333,15	550,00	0,6666	85,723	47,58347	0,0538
335,65	556,22	0,6677	85,733	47,54797	0,0538
338,15	562,78	0,6687	85,746	47,55247	0,0538

Tabla A3. Propiedades termofísicas bibliográficas del líquido iónico [hpy][Tf₂N] a una presión de 0,1 MPa en función de la temperatura

T / K	ρ / (g·cm ³) ⁵	η / (mPa·s) ⁶	K / (μS·cm ⁻¹) ⁶	σ / (mN·m ⁻¹) ⁶
278,15	1,412			
283,15	1,407		760	32,5
288,15	1,403		1000	32,2
293,15	1,398		1300	32
298,15	1,394	84,5	1660	31,7
303,15	1,389	66,4	2080	31,6
308,15	1,385	53,2	2570	31,4
313,15	1,38	43,1	3110	31,2
318,15	1,376	35,2	3870	31
323,15	1,371	29,1	4460	30,8
328,15	1,367	24,5	5380	30,6
333,15	1,362	20,9	6210	30,3
338,15	1,358	17,9	7120	30,1
343,15	1,354			
348,15	1,349			
353,15	1,345			
358,15	1,34			
363,15	1,336			

Tabla A4.1. Comparación cuantitativa entre densidad bibliográfica y experimental

T / K	ρ / (g·cm ³) ⁵ bibliográfica	ρ / g·cm ³ experimental	($\rho_{\text{bibl}} - \rho_{\text{exp}}$) ²
278,15	1,412	1,399606	7,84172E-05
283,15	1,407	1,3949805	7,42398E-05
288,15	1,403	1,3904845	8,10148E-05
293,15	1,398	1,3859595	7,54724E-05
298,15	1,394	1,3814475	8,25642E-05
303,15	1,389	1,376943	7,66737E-05
308,15	1,385	1,37239	8,44258E-05
313,15	1,38	1,367912	7,80895E-05
318,15	1,376	1,363472	8,4425E-05
323,15	1,371	1,35899	7,81004E-05
328,15	1,367	1,354634	8,33325E-05
333,15	1,362	1,350171	7,67571E-05
338,15	1,358	1,3458105	8,20359E-05
$\text{DRCM (\%)} = 100 \cdot \left(\frac{1}{n} \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{Y_{i,\text{exp}} - Y_{i,\text{corr}}}{Y_{i,\text{exp}}} \right)^2 \right] \right)^{1/2}$			0,892510816

Tabla A4.2. Comparación cuantitativa entre conductividad bibliográfica y experimental

T / K	K / ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) ⁶ bibliográfica	K / $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ experimental	(Kbibl- Kexp) ²
283,15	760	644	0,03244474
288,15	1000	862	0,02562971
293,15	1300	1132	0,0220255
298,15	1660	1454	0,02007269
303,15	2080	1857	0,01442069
308,15	2570	2300	0,01378072
313,15	3110	2940	0,00334351
318,15	3870	3550	0,00812537
323,15	4460	4230	0,00295648
328,15	5380	5000	0,005776
333,15	6210	5810	0,00473988
338,15	7120	6720	0,00354308
$\text{DRCM (\%)} = 100 \cdot \left(\frac{1}{n} \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{Y_{i,\text{exp}} - Y_{i,\text{corr}}}{Y_{i,\text{exp}}} \right)^2 \right] \right)^{1/2}$			11,43307957

Tabla A4.3. Comparación cuantitativa entre viscosidad dinámica bibliográfica y experimental

T / K	η / (mPa·s) ⁶ bibliográfica	η / mPa·s experimental	(η bibl- η exp) ²
298,15	84,5	82,2786486	0,000728887
303,15	66,4	64,79016783	0,000617366
308,15	53,2	51,93722944	0,000591141
313,15	43,1	42,59323427	0,000141558
318,15	35,2	34,93566712	5,72485E-05
323,15	29,1	29,08725924	1,9186E-07
328,15	24,5	24,55400866	4,83818E-06
333,15	20,9	20,95017344	5,73552E-06
338,15	17,9	18,0522321	7,11133E-05
$\text{DRCM (\%)} = 100 \cdot \left(\frac{1}{n} \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{Y_{i,\text{exp}} - Y_{i,\text{corr}}}{Y_{i,\text{exp}}} \right)^2 \right] \right)^{1/2}$			1,569883142

Tabla A4.4. Comparación cuantitativa entre tensión superficial bibliográfica y experimental

T / K	σ / (mN · m⁻¹)⁶ bibliográfica	σ / mN · m⁻¹ experimental	($\sigma_{\text{bibl}} - \sigma_{\text{exp}}$)²
283,15	32,5	32,35	2,14998E-05
288,15	32,2	32,07	1,64319E-05
293,15	32	31,73	7,24081E-05
298,15	31,7	31,46	5,81976E-05
303,15	31,6	31,19	0,000172797
308,15	31,4	30,93	0,000230906
313,15	31,2	30,68	0,000287274
318,15	31	30,45	0,00032625
323,15	30,8	30,17	0,000436044
328,15	30,6	29,93	0,000501114
333,15	30,3	29,66	0,000465605
338,15	30,1	29,36	0,00063526
$\text{DRCM (\%)} = 100 \cdot \left(\frac{1}{n} \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{Y_{i,\text{exp}} - Y_{i,\text{corr}}}{Y_{i,\text{exp}}} \right)^2 \right] \right)^{1/2}$			1,608890251